



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203997
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 11/02

(22) Přihlášeno 23 02 77

(21) (PV 1200-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 02 76
(7188/76) Velká Británie

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 10 83

(72)

Autor vynálezu

RAPSON WILLIAM HOWARD, SCARBOROUGH,
FREDETTE MAURICE, MISSISSAUGA,
MEYERS NORMAN, ISLINGTON a
SWINDELLS RICHARD, CALEDON (Kanada)

(73)

Majitel patentu

ERCO INDUSTRIES LIMITED, ISLINGTON (Kanada)

(54) Způsob přípravy kysličníku chloričitého

1

Vynález se týká způsobu přípravy kysličníku chloričitého z chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové kontinuálním způsobem, při vysoké účinnosti postupu.

Z kanadského patentu č. 913 323 je znám způsob přípravy kysličníku chloričitého redukcí chlorečnanu sodného chloridovými ionty v kyselém vodném reakčním prostředí, přičemž kyselost a chloridové ionty jsou dodávány prostřednictvím kyseliny chlorovodíkové.

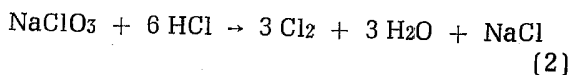
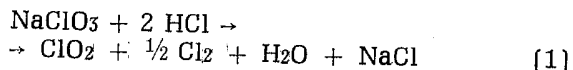
Postup podle tohoto patentu, který náleží do dosavadního stavu techniky, může být uskutečněn v kontinuálním provedení, přičemž reakční prostředí se udržuje na bodu varu při absolutním tlaku, zatímco reakční zóna se udržuje v podtlaku; obvykle je tento tlak v rozmezí asi od 0,27 asi do 54 kPa. Teplota varu, která se udržuje pod hodnotou, nad kterou již dochází k rozkladu kysličníku chloričitého, způsobuje, že dochází k odpařování vody z reakčního prostředí, přičemž tato odpařená voda zřeďuje plyn, který obsahuje chlor a kysličník chloričitý. Množství odpařené vody z reakčního prostředí je přitom dostatečné, aby byla udržena rovnováha mezi množstvím vody přiváděné do systému společně s reakčními složkami a množstvím vody, které se vytvoří v reakčním prostředí, takže ob-

2

jem kapaliny v reakční zóně je udržován v podstatě na konstantní úrovni.

Po zahájení reakce se reakční prostředí nasýtí vedlejším produktem, kterým je chlorid sodný, a tento chlorid sodný se sráží z roztoku. Za pevně stanovených podmínek, při provádění kontinuálního postupu, se s probíhající reakcí chlorid sodný kontinuálně sráží z roztoku a je odstraňován, buďto kontinuálním způsobem, nebo přerušovaně ve stanovených intervalech, z této reakční zóny.

V reakčním prostředí probíhají dvě navzájem si konkurující reakce, které je možno znázornit následujícími rovnicemi 1 a 2:



Účinnost konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý je určována tím, do jaké míry převažuje v reakčním systému průběh reakce 1 nad reakcí podle rovnice 2, neboť podle této posledně uvedené reakce se žádný kysličník chloričitý netvoří. Produkce kysličníku chloričitého při vysokém výtěžku závisí z tohoto důvodu na

tom, do jaké míry se v reakčním systému vytvořily podmínky, aby reakce podle rovnice 1 převažovala nad reakcí podle rovnice 2.

Tento vynález se týká způsobu přípravy kysličníku chloričitého z chlorečnanu sodného kontinuálním způsobem, naznačeným výše, který je popsán v kanadském patentu č. 913 328, a který probíhá s vysokou účinností, přičemž se při tomto postupu udržují provozní parametry reakčního prostředí, ze kterého se tvoří kysličník chloričitý, v přísně sledovaných rozmezích, jak to bude ještě detailněji uvedeno v dalším textu.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy kysličníku chloričitého redukcí chlorečnanu sodného kyselinou chlorovodíkovou ve vodném reakčním prostředí, udržovaném při teplotě 30 až 85 °C ve varu za použití podtlaku 2,6 až 53,4 kPa, vyznačující se tím, že se reakční prostředí nasatí chlorečnanem sodným, přičemž se udržuje poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům od 2,1 : 1 do 5,9 : 1 a okamžitá koncentrace vodíkových iontů v rozmezí od 0,05 do 0,3 valů na litr.

Účelně je přitom v reakčním prostředí přítomen alespoň jeden aniont vícesytné kyseliny, vybraný ze skupiny zahrnující síranový, fosforečnanový nebo hydrofosforečnanový aniont. Tento aniont se s výhodou přidává do reakčního prostředí v koncentraci až do hodnoty nasycení reakčního prostředí při daných reakčních podmínkách.

U způsobu podle vynálezu se účelně chlorid sodný vznikající v generátoru při alespoň 85% nasycení reakčního prostředí chloridem sodným z generátoru odstraňuje. Běžně však vylučování chloridu sodného z reakčního prostředí, za pevně stanovených podmínek kontinuálního způsobu přípravy, za dané převažující teploty operace, nastává tehdy, jestliže je reakční prostředí nasyceno chloridem sodným. Z tohoto důvodu zde existuje pevně stanovená koncentrace chloridu sodného v tomto reakčním systému, který obsahuje chlorečnan sodný a kyselinu chlorovodíkovou, pro jednotlivé provozní podmínky. Tato okamžitá rozpustnost chloridu sodného a tím i jeho koncentrace závisí na teplotě reakčního prostředí, na koncentraci chlorečnanu sodného přítomného v uvedeném reakčním prostředí a na okamžité koncentraci vodíkových iontů v tomto reakčním prostředí, jak to bude definováno dále.

Při dané teplotě se rozpustnost chloridu sodného snižuje se zvětšující se koncentrací chlorečnanu sodného až do bodu, kdy je reakční prostředí nasyceno jak chlorečnanem sodným, tak i chloridem sodným. Tento bod nasycení roztoku chlorečnanem sodným, který je možno označit jako „eutektický bod“, rovněž odpovídá minimální koncentraci rozpuštěného chloridu sodného při dané teplotě a při okamžité koncentraci

vodíkových iontů, a tím i maximálnímu molárnímu poměru chlorečnanových iontů k chloridovým iontům v reakčním systému.

Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že jak se mění molární poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům v reakčním prostředí, tak se mění i stupeň konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý a chlor podle reakce uvedené v rovnici 1, při konkurující konverzi chlorečnanu sodného na chlor podle reakce vyjádřené rovnicí 2. Z tohoto důvodu se tedy „účinnost“ reakce a „gramatomový procentuální obsah“ kysličníku chloričitého ve směsi kysličníku chloričitého a chloru, které se tvoří z daného reakčního prostředí, mění s molárním poměrem chlorečnanových iontů k chloridovým iontům zde přítomným, přičemž se účinnost zvyšuje se zvětšujícím se molárním poměrem chlorečnanových iontů k chloridovým iontům.

Termín „gramatomový procentuální obsah kysličníku chloričitého“ (neboli G. A. % ClO₂) je kvantitativním vyjádřením účinnosti konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý a chlor podle reakce uvedené rovnicí 1, a vyjadřuje množství atomů chloru ve formě vzniklého kysličníku chloričitého jako procento z celkového množství atomů chloru, které je přítomno v dané plynové směsi. Tedy, rovnicí 3 vyjádřeno:

$$\text{G. A. \% ClO}_2 = \frac{\text{Cl v ClO}_2}{\text{Cl v ClO}_2 + \text{Cl v Cl}_2} \times 100 \quad (3)$$

Z výše uvedené rovnice 3 vyplývá, že maximální získatelný gramatomový procentuální obsah kysličníku chloričitého je 50 %, což je hodnota ekvivalentní účinnosti 100 proc, což je případ, kdy dojde k redukci veškerého chlorečnanu za pomoci kyseliny chlorovodíkové podle reakce uvedené v rovnici 1. Vzájemný vztah mezi účinností a gramatomovým procentuálním obsahem kysličníku chloričitého (G. A. % ClO₂) je zobrazen na obr. 1 v připojených výkresech.

Jak již bylo uvedeno výše, se zvyšujícím se molárním poměrem chlorečnanových iontů k chloridovým iontům se zvyšuje gramatomový procentuální obsah kysličníku chloričitého. Jelikož molární poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům se zvyšuje se zvyšující se koncentrací chlorečnanových iontů až do eutektického bodu, potom provedení operace v reakčním prostředí při maximální rozpustnosti chlorečnanu sodného a chloridu sodného, to znamená při maximálním molárním poměru chlorečnanových iontů k chloridovým iontům, rezultuje ve vysoké účinnosti konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý v nejvyšší možné míře, při daných reakčních teplotách a okamžité koncentraci vodíkových iontů.

Dále je třeba uvést, že jelikož se rozpustnost chlorečnanu sodného v reakčním prostředí zvyšuje společně s teplotou, zatímco rozpustnost chloridu sodného zůstává v podstatě stejná nebo se snižuje, zdálo by se žádoucí pracovat při tak vysokých teplotách, jak je to jenom možné, aby bylo dosaženo nejvyššího molárního poměru chlorečnanových iontů k chloridovým iontům, a tím i nejvyššího gramatomového procentuálního obsahu kysličníku chloričitého (G. A. % ClO_2).

Je ovšem také známo, že se kysličník chloričitý při vysokých teplotách rozkládá. Z toho by se mohlo předpokládat, že účinnost přípravy kysličníku chloričitého může být zvyšována se zvyšující se teplotou jako výsledek zvyšujícího se molárního poměru chlorečnanových iontů k chloridovým iontům při nasycení, až do teploty rozkladu, přičemž v tomto bodě se účinnost postupu náhle snižuje. Nyní bylo ovšem zcela neočekávatelně zjištěno, že účinnost se nezvyšuje ani nesnižuje tímto způsobem, ale spíše je možno uvést, že účinnost stoupá se zvyšující se teplotou až do maxima a potom pomalu klesá současně s tím, jak se teplota dále zvyšuje.

Příčina tohoto zcela neočekávatelného zjištění nebyla dosud úplně vysvětlena, ovšem teoreticky se předpokládá, že zde existuje určitý mechanismus, podle kterého se reakce podle rovnice 2 stane při vysokých teplotách aktivnější a nejuje tak částečně vliv snižujícího se molárního poměru chlorečnanových iontů k chloridovým iontům.

Z tohoto důvodu je třeba vyhledat a přesně stanovit rovnováhu mezi teplotou a molárním obsahem chlorečnanových iontů k chloridovým iontům, za účelem dosažení vysoké účinnosti produkce kysličníku chloričitého, jako měřítko gramatomového procentuálního obsahu kysličníku chloričitého (G. A. % ClO_2), který je přítomen v odvádné plynové směsi.

Konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý pohybující se v rozmezí od 39 do 50 G. A. % ClO_2 je považována podle předmětného vynálezu za přijatelnou. Aby bylo dosaženo této hodnoty, při použití reakčního prostředí produkujícího kysličník chloričitý, které je nasyceno chlorem sodným a v podstatě nasyceno chlorečnanem sodným, je podstatně důležité, aby teplota reakčního prostředí se pohybovala v rozmezí asi od 30 asi do 85 °C, přičemž molární poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům se pohybuje v rozmezí asi od 5,9 : 1 asi do 2,1 : 1.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu, kdy hodnota G. A. % ClO_2 převyšuje 40, se teplota pohybuje v rozmezí asi od 50 asi do 80 °C a molární poměr chlorečnanových iontů ke chloridovým iontům se pohybuje od 5,3 : 1 asi do 2,7 : 1. Nejvýhodněji se teplota reakčního

prostředí pohybuje v rozmezí od 60 do 75 stupňů Celsia a molární poměr chlorečnanových iontů ke chloridovým iontům se pohybuje od 4,8 : 1 asi do 3,3 : 1. Optimální podmínky, při kterých se dosahuje maximální účinnosti, zahrnují teplotu pohybující se v rozmezí od 65 do 70 °C a molární poměr chlorečnanových iontů ke chloridovým iontům od 4,0 : 1 do 3,3 : 1.

Jestliže dochází k menším změnám v teplotě, potom při zpracovávání reakčního prostředí, které se vyskytuje v bodě nasycení jednak chlorečnanem sodným a jednak chloridem sodným, může docházet k vylučování a ukládání určitého množství chlorečnanu sodného společně s chloridem sodným. Přítomnost tohoto chlorečnanu sodného v pevné fázi, která je odstraňována z reakční nádoby, může být škodlivá, a z tohoto důvodu se jeví jako žádoucí pracovat s reakčním médiem, které je slabě nedosyceno, aby bylo zabráněno vylučování a ukládání pevného chlorečnanu sodného. Všeobecně je možno uvést, že reakční prostředí je nasyceno přinejmenším z 85 % chlorečnanem sodným, přičemž ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu je toto nasycení asi 90 %, a výrazem „v podstatě nasycený“, který je použit v dalším textu, se míní právě tyto hodnoty koncentrace chlorečnanu sodného.

Chlorečnan sodný a kyselina chlorovodíková se přivádějí kontinuálním způsobem do reakčního prostředí, přičemž jejich rychlosti jsou voleny tak, aby byly vytvořeny v podstatě pevně stanovené podmínky.

Chlorečnan sodný je všeobecně přiváděn do reakčního prostředí ve formě vodného roztoku, který se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu připravuje přímo na místě elektrolýzou roztoku chloridu sodného.

Použitá kyselina chlorovodíková může mít jakoukoliv koncentraci, ovšem ve výhodném provedení se tato koncentrace kyseliny chlorovodíkové pohybuje od 30 do 37,5 proc, aby bylo omezeno množství vody přiváděné do reakčního prostředí z tohoto zdroje. Rovněž je možné, v případě, že to bude nutné, přivádět do reakčního prostředí chlorovodík v plynném stavu.

Při jakékoliv teplotě reakčního prostředí a koncentraci chlorečnanových iontů a chloridových iontů v reakčním prostředí je celková acidita, vyjádřená normalitou, pevně dána a nemůže být měněna se současnou změnou ostatních parametrů.

Přívod kyseliny chlorovodíkové nebo chlorovodíku do reakčního prostředí přispívá k určité „aciditě“ reakčního prostředí, která zůstává v podstatě konstantní. Výraz „acidita“ má mnoho možných výkladů, ovšem nejběžněji se tímto výrazem míní celková acidita stanovená titrací za pomoci roztoku známé koncentrace, přičemž tímto roztokem je hydroxid sodný, až do ko-

nečného bodu pH. Toto stanovení acidity se vyjadřuje jako normalita, to znamená ekvivalentní počet gramatomů vodíkových iontů odpovídající titrované hodnotě na litr roztoku.

Acidita stanovená tímto způsobem se označuje jako „celková normalita kyseliny“.

V případě, kdy vodné systémy, ve kterých jsou přítomny anionty vícesytných kyselin, obsahují anionty, které jsou schopné tvořit další anionty s vodíkovými ionty, ale které jsou jinak inertní vůči danému systému, přičemž tyto další anionty mají malou disociační konstantu, pro uvolňování těchto vodíkových iontů, potom celková normalita kyseliny neodpovídá koncentraci vodíkových iontů, které jsou k dispozici pro reakci, vzhledem k tvorbě dalších aniontů obsahujících „vázané vodíkové ionty“. Koncentrace vodíkových iontů, které jsou k dispozici pro reakci, se v tomto případě uvádí jako „okamžitá koncentrace vodíkových iontů“. Vázané vodíkové ionty, třebaže nejsou přítomny v roztoku v disociované formě nebo jako přímo přítomné vodíkové ionty, jsou zahrnuty ve vypočítané normalitě, která je zjištěna z titrační hodnoty odpovídající celkové aciditě.

Celková normalita kyseliny tedy není nezbytně správným vyjádřením „okamžité koncentrace vodíkových iontů“, to znamená vodíkových iontů, které jsou k dispozici pro danou reakci. Termínem „okamžitá koncentrace vodíkových iontů“, který zde byl použit, se míní hodnota stanovená pH metrem kalibrovaným na 0,1 normální roztok kyseliny chlorovodíkové, při předpokladu, že je tento roztok při této koncentraci 100% disociován. Tato hodnota může být vyjádřena jako pH nebo jako normalita, to znamená počet gramatomů okamžité přítomných vodíkových iontů na litr roztoku, odpovídající stanovenému pH.

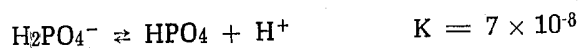
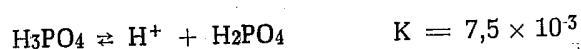
Okamžitá koncentrace vodíkových iontů určuje rychlost reakce s chlorečnanem sodným podle rovnic 1 a 2 lépe než celková normalita kyseliny. V případě, kdy systém s kyslíčným chloričtým obsahuje pouze chlorečnanové ionty, chloridové ionty a vodíkové ionty, je okamžitá koncentrace vodíkových iontů v podstatě stejná jako celková normalita kyseliny v reakčním prostředí, přičemž bylo zjištěno, že k dosažení uspokojivých výsledků, co se týče tvorby kyslíčného chloričitého, se dosáhne s hodnotami normalit pohybujícími se v rozmezí od 0,05 do 0,3 val/l.

V případě, kdy jsou v reakčním prostředí přítomny anionty vícesytných kyselin výše uvedeného typu, je nutné vzhledem k uspokojivé produkci kyslíčného chloričitého, aby okamžitá koncentrace vodíkových iontů byla v rozmezí asi od 0,05 val/l asi do 0,3 val/l. Takže bez ohledu na přítomnost nebo nepřítomnost aniontů vícesytných kyselin je možno uvést, že je nutno udržovat v reakčním prostředí okamžitou kon-

centraci vodíkových iontů podle tohoto vynálezu na hodnotě pohybující se v rozmezí od 0,05 val/l do 0,3 val/l.

Anionty vícesytných kyselin, které mohou být přítomny v reakčním prostředí, a které jsou schopny tvořit další anionty s vodíkovými ionty, jsou vybrány ze skupiny zahrnující síranové ionty, fosforečnanové ionty a hydrofosforečnanové ionty. Tyto anionty se obvykle přidávají ve formě solí alkalických kovů, obvykle jsou to sodné soli, přičemž je v reakčním prostředí přítomen pouze jeden druh.

Účinek síranových, fosforečnanových a hydrofosforečnanových iontů je možno znázornit následujícími rovnicemi:



Přídavek síranu sodného k systému kyslíčnicku chloričitého v tomto provedení postupu podle vynálezu může být považován za ilustrativní příklad.

Přídavek soli do reakční kapaliny může být proveden společně s počáteční vsázkou v množství, které leží pod koncentrací nasycení v reakčním prostředí. Jakmile se sůl rozpustí v reakčním prostředí, není již potom nutný žádný další přídavek nebo jen malý přídavek, kontinuálním nebo přerušovaným způsobem, aby byla udržena koncentrace, neboť se sůl nesráží ani se jiným způsobem neodstraňuje z reakčního prostředí, s výjimkou malých množství.

Chlorid sodný se vylučuje a ukládá v reakční zóně, přičemž je z této zóny odstraňován a může být použit k přípravě roztoku chlorečnanu sodného elektrolýzou roztoku chloridu sodného, přičemž takto získaný roztok chlorečnanu sodného se recykluje do reakční zóny.

Při provádění elektrolytického procesu, který je uveden výše, se běžně používá ke zvýšení účinnosti produkce chlorečnanu sodného dvojchroman sodný. Za těchto podmínek obsahuje roztok chlorečnanu sodného, který je recyklován do generátoru, rozpuštěný dvojchroman sodný, takže do generátoru je přiváděn rovněž dvojchroman sodný. Přivádění tohoto dvojchromanu se projeví ve zvýšené koncentraci dvojchromanu sodného až do okamžiku, kdy se reakční prostředí stane nasyceným dvojchromanem sodným, přičemž potom dojde k tomu, že dvojchroman sodný začíná krystalovat z reakčního prostředí společně s chloridem sodným.

V případě, že se takto vysrážený chlorid sodný přivede do chlorečnanové cely, potom vodný roztok zde přítomný obsahuje rovněž vysrážený dvojchroman. Za těchto pevně stanovených podmínek, kdy se kapalina z chlorečnanové cely přivádí do gene-

rátoru a v chlorečnanové cele se používá ke zvýšení účinnosti dvojchroman sodný, je reakční prostředí nasyceno dvojchromanem sodným a dvojchroman sodný, který je požadován v chlorečnanové cele, je do této chlorečnanové cely přiváděn společně s roztokem chloridu sodného, který se tvoří v generátoru jako sraženina.

Chlorid sodný může být rovněž použit k přípravě hydroxidu sodného a chloru použitelného v závodech na bělení, tak, že se provede elektrolýza tohoto vodného roztoku chloridu sodného. Jestliže je požadováno postupovat bez těchto elektrolytických postupů, potom může být chlorid sodný odváděn.

Jak je to popsáno již v kanadském patentu č. 913 328, objem reakčního prostředí při provádění tohoto postupu se udržuje v podstatě na konstantní úrovni udržováním rovnováhy mezi množstvím vody odváděné z reakce ve formě páry a mezi množstvím vody, která je do procesu přiváděna současně s roztokem chlorečnanu sodného a kyselinou chlorovodíkovou a dále s vodou, která se tvoří v reakčním prostředí. Malé množství vody se odstraňuje společně s odváděným chloridem sodným, ovšem toto množství je v následné fázi nahrazováno.

Vodní pára zředuje vznikající kysličník chloričitý a chlor, přičemž výsledná směs plynů se odvádí z reakční zóny. Jelikož reakční zóna nepracuje za dokonalého vakua, je při provádění tohoto postupu prováděno odčerpávání vzduchu, takže v plyné směsi, která je odváděna z reakční zóny, je přítomno malé množství vzduchu společně s vodní párou, chlorem a kysličníkem chloričtým.

Objemový poměr vodní páry a kysličníku chloričitého se v této plynové směsi, která je odváděna z reakční zóny, může měnit v širokých mezích, přičemž při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se tento poměr udržuje vždy na hodnotě větší, než pod kterou nastává podstatný rozklad kysličníku chloričitého.

Kysličník chloričitý se z této plynové směsi odděluje ve formě vodného roztoku, který je možno použít například při bělení dřevěné pulpy.

Z kanadského patentu č. 969 735 je známo zlepšovat účinnost redukce chlorečnanu sodného kyselinou chlorovodíkovou na kysličník chloričitý použitím různých kovových katalyzátorů, jako jsou například ionty stříbra, ionty manganu, ionty arsenu, kysličník vanadičný a dvojchromanové ionty.

Jak již bylo uvedeno výše, účinnost produkce kysličníku chloričitého se podle to-

hoto vynálezu zvýší kontrolováním reakčních parametrů. Jestliže je to nezbytné, potom může být účinnost produkce kysličníku chloričitého ještě dále zvýšena, zvláště až do hodnoty, která je ekvivalentní 50 G. A. % ClO_2 , přítomností jednoho nebo více těchto uvedených katalyzátorů.

V některých případech může být ovšem použití takovýchto katalyzátorů nevýhodné v reakčním prostředí. Například v případě, že jsou použity pro daný postup ionty stříbra a kdy se z reakčního prostředí vylučuje a ukládá chlorid sodný, který je použit na přípravu vodného roztoku, který se zavádí do elektrolýzéry na přípravu chlorečnanu sodného, který se potom recykluje do reakční zóny kysličníku chloričitého, potom stříbro, které je přítomno v usazeném chloridu sodném, katalyzuje rozklad elektrolytických produktů na kyslík.

Postup podle uvedeného vynálezu bude v dalším ilustrován příklady provedení.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu byl do jednokomorového generátoru na přípravu kysličníku chloričitého přiváděn proud chlorečnanu sodného a proud chlorovodíkové kyseliny, přičemž provoz tohoto generátoru byl kontinuální a pracovalo se za podtlaku a při bodu varu reakčního prostředí, což bylo asi 63 °C. Reakční prostředí bylo udržováno v nasyceném stavu, pokud se týče chloridu sodného, ve všech případech provedení, a molární poměr chloridových iontů k chlorečnanovým iontům se měnil se změnou koncentrace chlorečnanu sodného v reakčním prostředí, čehož bylo dosaženo vhodnou kontrolou přiváděných proudů. Účinnost konverze chlorečnanu na kysličník chloričitý, vyjádřeno v gramatomovém procentuálním obsahu kysličníku chloričitého (G. A. % ClO_2), byla stanovena pro každý molární poměr, přičemž dosažené výsledky jsou uvedeny a vyneseny v grafu na obr. 2.

Jak je patrné z grafu na obr. 2, hodnoty gramatomového procentuálního obsahu vzniklého kysličníku chloričitého (G. A. % ClO_2) stoupají se zvětšujícím se molárním poměrem chlorečnanových iontů k chloridovým iontům. Z těchto hodnot a ze známých hodnot rozpustností chlorečnanu sodného a chloridu sodného ve vodě při různých teplotách může být provedena extrapolace na přibližné teoretické maximum G. A. % ClO_2 , vzhledem k molárnímu poměru chlorečnanových a chloridových iontů při těchto teplotách.

Následující tabulka uvádí hodnoty rozpustnosti a extrapolaci:

Tabulka

Teplota (°C)	NaClO ₃ M ⁺	NaCl M ⁺	ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	G. A. % ClO ₂
40	5,54	2,26	2,4	39,7
50	6,24	2,14	2,9	40,5
60	6,95	1,98	3,6	41,3
70	7,63	1,71	4,5	42,2
80	8,28	1,44	5,9	43,1
90	9,03	1,55	7,7	44,0
100	9,82	0,72	14,3	45,5

+ Tyto hodnoty vyjadřují rozpustnost ve vodě.

Přítomnost kyseliny chlorovodíkové, kyslíčnicku chloričitého a chloru v reakčním prostředí mírně snižuje tyto hodnoty, týkající se reakčního prostředí na přípravu kyslíčnicku chloričitého.

Příklad II

Podle tohoto příkladu byla provedena další série experimentů při teplotách pohybujících se od 70 °C výše, přičemž bylo použito reakčního prostředí, které bylo udržováno ve stavu nasyceném chlorečnanem sodným a chloridem sodným. Získaný gramatomový procentuální obsah kyslíčnicku chloričitého (G. A. % ClO₂) byl zjišťován při každé teplotě a výsledky jsou graficky znázorněny v grafu na obr. 3.

Z grafu na obr. 3 je patrné, že gramatomový procentuální obsah získatelného kyslíčnicku chloričitého (G. A. % ClO₂) se rychle snižuje se zvyšující se teplotou nad 85 stupňů Celsia, i přesto, že molární poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům vzrůstá.

Vzájemný vztah těchto dvou proměnných, to znamená teploty a molárního poměru, a jejich vliv na gramatomový molární obsah získatelného kyslíčnicku chloričitého (G. A. % ClO₂) je vyneseno na obr. 4, přičemž k tomu grafu se dospělo kombinací grafů na obr. 2 a 3. Jak je zcela jasně patrné z grafu na obr. 4, existuje zde jasný vrchol, pokud se týče gramatomového procentuálního získatelného obsahu kyslíčnicku chloričitého (G. A. % ClO₂) při 41,7 %, přičemž molární poměr chlorečnanových iontů ke chloridovým iontům je 4,0 : 1 a roztok je nasycen chlorečnanem sodným a chloridem sodným při teplotách pohybujících se v rozmezí od 67 do 68 °C.

Z grafu na obr. 4 je rovněž patrné to, že pro vysokou účinnost produkce kyslíčnicku chloričitého je nutné, aby hodnoty týkající se teploty a molárního poměru byly vybrány z úzkého rozmezí.

Aby bylo zabráněno vylučování a usazování chlorečnanu sodného z reakčního prostředí, provádí se postup podle vynálezu s pracovním prostředím, které je nasyceno chlorečnanem sodným z 90 %, což ovšem způsobí pokles molárního poměru asi o 12

proc. a ztráta gramatomového procentuálního obsahu kyslíčnicku chloričitého je asi 0,6 % ClO₂. Z tohoto důvodu je maximální hodnota získatelného G. A. % ClO₂ 41,1 % ClO₂ při teplotě 67 °C a molárním poměru chlorečnanových iontů ke chloridovým iontům 3,6 : 1.

Příklad III

Při tomto postupu bylo při přípravě kyslíčnicku chloričitého použito jednodemového generátoru, do kterého byl přiveden proud chlorečnanu sodného a proud kyseliny chlorovodíkové, přičemž tento generátor pracoval kontinuálním způsobem za podtlaku a při bodu varu reakčního prostředí. V reakčním prostředí nebyly přítomny žádné další anionty a okamžitá koncentrace vodíkových iontů byla asi 0,1 N.

K reakčnímu prostředí byl potom přidán síran sodný o koncentraci 0,34 M, přičemž reakční prostředí se stalo bezbarvým, což naznačuje, že tvorba kyslíčnicku chloričitého ustala. Zjištěná okamžitá koncentrace vodíkových iontů byla asi 0,007 N.

Potom bylo přidáno k reakčnímu prostředí další množství kyseliny chlorovodíkové, aby se zvýšila okamžitá koncentrace vodíkových iontů na 0,053 N, přičemž původní barva roztoku se obnovila, což naznačilo, že reakce opět započala. Celková normalita kyseliny po tomto přidávku kyseliny chlorovodíkové byla 0,3 N.

Příklad IV

V tomto příkladu bylo použito podobného systému na přípravu kyslíčnicku chloričitého jako v příkladu III, přičemž nebyly přítomny žádné další anionty a okamžitá koncentrace vodíkových iontů byla 0,13 N. Potom byl přidán síran sodný do koncentrace 1,0 M. Stejně jako v příkladu III se reakční prostředí odbarvilo, což naznačilo, že tvorba kyslíčnicku chloričitého ustala. Okamžitá koncentrace vodíkových iontů v tomto okamžiku byla 0,002 N.

Potom bylo k reakčnímu prostředí přidáno dostatečné množství kyseliny chlorovodíkové tak, aby okamžitá koncentrace vo-

díkových iontů byla zvýšená na svoji původní hodnotu 0,13 N. Barva roztoku se obnovila, což naznačilo, že reakce opět zapo-

čala. Celková normalita kyseliny po tomto přídávku kyseliny chlorovodíkové byla asi 1,0 N.

PŘEDMĚT VYNALEZU

1. Způsob přípravy kysličníku chloričitého redukcí chlorečnanu sodného kyselinou chlorovodíkovou ve vodném reakčním prostředí, udržovaném při teplotě 30 až 85 °C ve varu za použití podtlaku 2,6 až 53,4 kPa, vyznačující se tím, že se reakční prostředí nasytí chlorečnanem sodným, přičemž se udržuje poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům od 2,1 : 1 do 5,9 : 1 a okamžitá koncentrace vodíkových iontů v rozmezí od 0,05 do 0,3 val/l.

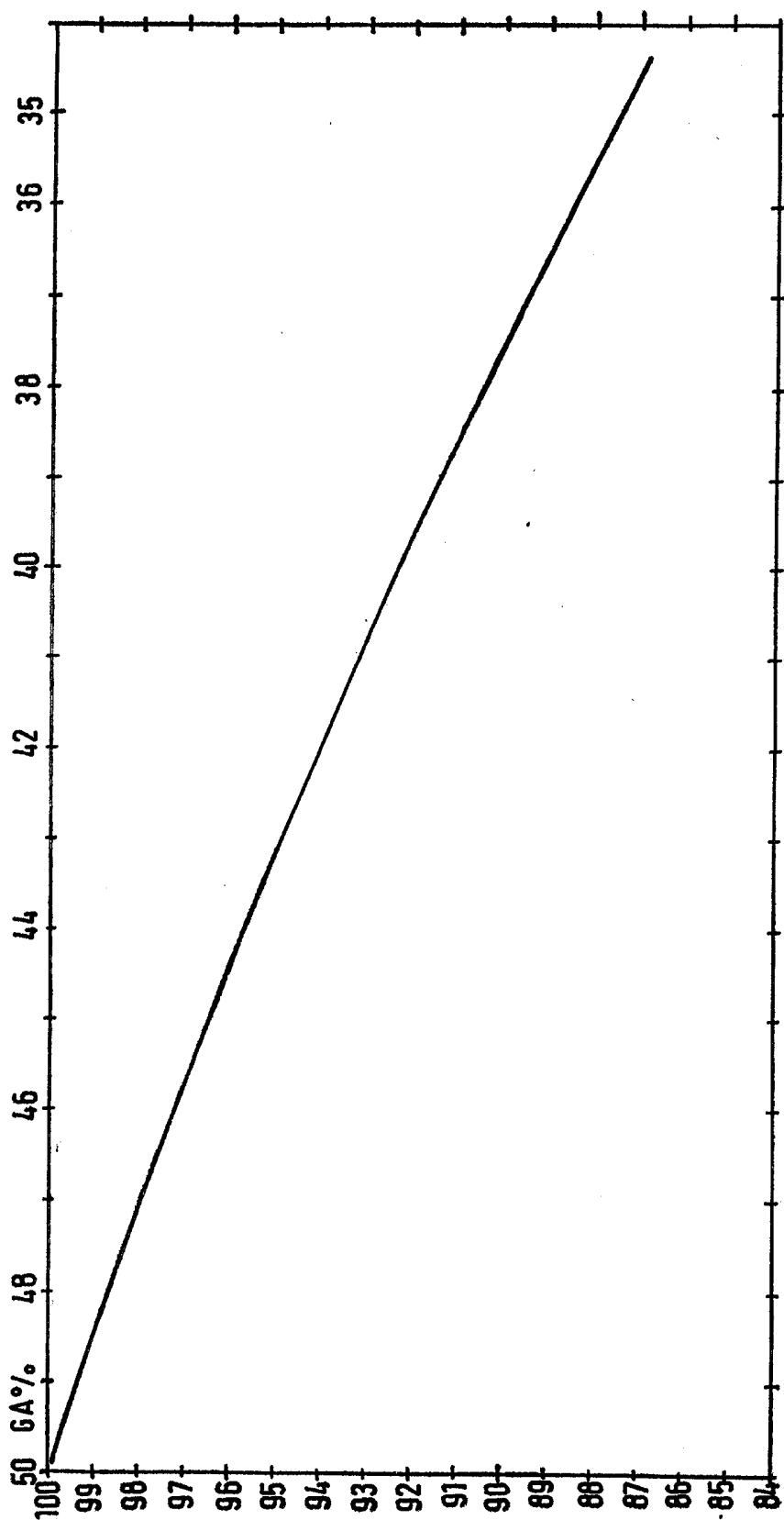
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že v reakčním prostředí je přítomen alespoň jeden aniont vícesytné kyseliny,

vybraný ze skupiny zahrnující síranový, fosforečnanový nebo hydrofosforečnanový aniont.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že uvedený aniont se přidá do reakčního prostředí v koncentraci až do hodnoty nasycení reakčního prostředí při daných reakčních podmínkách.

4. Způsob podle bodů 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se chlorid sodný vznikající v generátoru při alespoň 85% nasycení reakčního prostředí chloridem sodným z generátoru odstraňuje.

4 listy výkresů



Obr. 1

